



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 15 195 A1 2004.01.15

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 15 195.8

(22) Anmeldetag: 03.04.2003

(43) Offenlegungstag: 15.01.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C01B 3/56

(66) Innere Priorität:

102 30 340.1

05.07.2002

(71) Anmelder:

DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:

Reiners, Karsten, Dipl.-Ing. (FH), 89073 Ulm, DE;

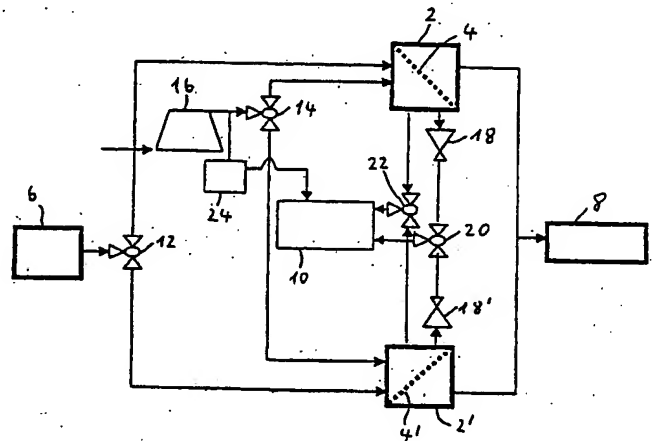
Vogel, Bernhard, Dipl.-Ing., 70372 Stuttgart, DE;

Wiesheu, Norbert, Dipl.-Ing., 89312 Günzburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Vorrichtung und Verfahren zur Wasserstoffabtrennung

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung sowie ein Verfahren zur Wasserstoffabtrennung. Die Vorrichtung umfasst ein erstes und ein zweites Membranmodul (2, 2'), die jeweils mindestens eine wasserstoffselektive Membran (4, 4'), einen Einlass für wasserstoffhaltiges Reformatgas, einen Auslass für Permeatgas und einen Auslass für Raffinatgas enthalten. Die Vorrichtung umfasst weiterhin eine Einrichtung (12, 14) zur wahlweisen Verbindung von reformatseitigen Einlässen der beiden Membranmodule (2, 2') mit einer Reformatgas-Quelle (6) und/oder einer Quelle (16) für Druckluft, die unter einem geringeren Druck als das Reformatgas steht, und eine Einrichtung (20, 22) zur wahlweisen Verbindung von raffinatseitigen Auslässen der beiden Membranmodule (2, 2') entweder direkt oder über Druckminderer (18, 18') mit einer Einrichtung (10) zur Nachbehandlung des Raffinatgases.



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung sowie Verfahren zur Wasserstoffabtrennung, gemäß den Oberbegriffen der Patentansprüche 1, 6 und 10.

[0002] Brennstoffzellensysteme, insbesondere solche für mobile Anwendungen, können durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Methanol, Benzin oder Diesel, mit Wasserstoff versorgt werden. Das in einem Reformierungsprozess entstandene Produktgas enthält neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserdampf. Insbesondere das Kohlenmonoxid muss für die Anwendung in Niedertemperaturbrennstoffzellen (PEMFC, PAFC, AFC) entfernt werden, da dieses Gas als Katalysatorgift wirkt und zu einer Leistungseinbuße in der Brennstoffzelle führt.

[0003] Für die Wasserstoffabtrennung werden seit langem Membranen eingesetzt, die aus verschiedenen Materialien wie zum Beispiel Keramik, Glas, Polymer oder Metall bestehen können. Metallmembranen zeichnen sich durch eine hohe Selektivität für Wasserstoff und eine hohe Temperaturstabilität aus, haben aber vergleichsweise niedrige Permeationsraten.

[0004] Um eine gewünschte Permeationsrate zu erreichen, verwendet man eine Vielzahl von Membranzellen mit jeweils einer wasserstoffselektiven Membran, die entweder nacheinander (seriell) oder nebeneinander (parallel) vom wasserstoffhaltigen Reformatgas angeströmt werden. Die Membranzellen werden aufeinander gestapelt, um ein kompaktes Membranmodul zu bilden.

[0005] Es hat sich gezeigt, dass im Betrieb solcher Membranzellen beziehungsweise Membranmodule unter manchen Betriebsbedingungen eine Verschlechterung der Permeationsrate auftritt, d.h. der Wasserstoff-Abtrennleistung. Insbesondere bei stationärem Betrieb mit Realreformat aus Benzin ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $HC$ ) sinkt der  $H_2$ -Permeatstrom von einem optimalen Wert zu Beginn im Verlauf von etwa einer bis mehreren Stunden um bis zu 30%.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, eine Vorrichtung sowie Verfahren zur Wasserstoffabtrennung bereitzustellen, die der laufenden Verschlechterung der Permeationsrate entgegenwirken.

[0007] In einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird diese Aufgabe durch eine Vorrichtung und ein Verfahren mit den Merkmalen der Patentansprüche 1 und 6 gelöst.

[0008] Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass die beobachtete Verschlechterung der Permeationsrate auf eine Einwirkung von Gasbestandteilen eines realen Benzinreformats auf die Membranoberfläche zurückgeht, vermutlich insbesondere auf eine Absorption von Kohlenmonoxid und Restkohlenwasserstoffen, die in Konzentrationen von % enthalten sind, eventuell auch von Gasbestandteilen wie Schwefelverbindungen und anderen Katalysatorgiften, die in Konzentrationen von ppm enthalten sind,

und dass diese Verschlechterung der Permeationsrate durch Spülen der Membran mit Luft wieder rückgängig gemacht werden kann.

[0009] Indem die beiden Membranmodule wechselweise betrieben werden und das gerade außer Betrieb befindliche Membranmodul mit Luft gespült wird, können Verunreinigungen der Membranoberflächen entfernt werden, ohne dass die Wasserstoffzeugung unterbrochen wird. Die Umschaltung zwischen den Membranmodulen erfolgt immer dann, wenn die Permeationsrate unter einen vorbestimmten Wert sinkt, so dass die Permeationsrate im wesentlichen gleich bleibt. Dadurch kann eine im wesentlichen gleichbleibende Permeationsrate aufrechterhalten werden.

[0010] Mit der ersten Ausführungsform der Erfindung wird Dauerbetrieb möglich, der besonders für Brennstoffzellen-Anwendungen in Kraftfahrzeugen wichtig ist, bei denen die Brennstoffzellen stetig mit Wasserstoff versorgt werden müssen.

[0011] Die Einrichtung zur Nachbehandlung des Raffinatgases, die das aus dem in Betrieb befindlichen Membranmodul austretende Raffinatgas und die aus dem anderen Membranmodul austretende Spül-Druckluft empfängt, ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein katalytischer Brenner, in dem Kohlenmonoxid, Restwasserstoff und Restkohlenwasserstoffe im Raffinatgas mit dem Sauerstoff in der Spül-Druckluft reagieren, um schädliche Emissionen zu vermindern und die dem Raffinatgas noch innewohnende Energie thermisch zu nutzen. In diesem Fall kann die für den katalytischen Brenner benötigte Druckluft zuerst für das Spülen des einen Membranmoduls genutzt werden, bevor sie zum Verbrennen von Schadstoffen aus dem anderen Membranmodul genutzt wird. von zusätzlichem Vorteil ist, dass die aus dem einen Membranmodul ausgespülten Schadstoffe anschließend ebenfalls im katalytischen Brenner verbrannt werden.

[0012] In noch einer Weiterbildung gibt es neben der Betriebsart, in der die Membranmodule wechselweise betrieben werden, eine Betriebsart, in der die beiden Membranmodule gleichzeitig betrieben werden und der katalytische Brenner direkt mit Druckluft versorgt wird. Damit kann die Spitzenleistung für kurze Zeit auf das Doppelte erhöht werden.

[0013] Die Einrichtung zur wahlweisen Verbindung der reformatseitigen Einlässe der beiden Membranmodule mit der Reformatgas-Quelle bzw. der Druckluft-Quelle und die Einrichtung zur wahlweisen Verbindung der raffinatseitigen Auslässe der beiden Membranmodule entweder direkt oder über Druckminderer mit der Einrichtung zur Nachbehandlung des Raffinatgases können auf besonders einfache Weise durch temperaturbeständige 3-Wege-Ventile gebildet werden.

[0014] In einer zweiten Ausführungsform der Erfindung gemäß Patentanspruch 10 wird nur ein Membranmodul verwendet, das von Zeit zu Zeit mit Luft gespült wird. Um dabei keinen Brennstoff zu vergeuden

und nicht die Umwelt zu belasten, muss während des Spulens das Gaserzeugungssystem abgeschaltet werden. Bei einem autothermen Reformer als Gaserzeugungssystem gelingt dies auf die in Patentanspruch 11 angegebene Weise.

[0015] Auch die zweite Ausführungsform der Erfindung ist zur Anwendung in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug geeignet, wenn ein Speicher für elektrischen Strom oder Wasserstoff zur Verfügung steht, aus dem das Fahrzeug während des Spülbetriebs mit Energie versorgt werden kann. Da der Spülvorgang verhältnismäßig wenig Zeit benötigt, muss dieser Speicher nicht übermäßig groß sein.

[0016] Die zweite Ausführungsform der Erfindung hat den Vorteil, dass nur halb so viel Membranfläche wie in der ersten Ausführungsform und ca. 30 Prozent weniger Membranfläche wie ohne Spülung benötigt wird, da im letzteren Fall die Membranfläche entsprechend überdimensioniert werden muss. Dieser Vorteil ist insbesondere bei Membranen beachtlich, die Edelmetall enthalten, wie z.B. PdCu-Folien. Außerdem ist die Kaltstartzeit wegen der geringeren aufzuheizenden Masse kürzer.

[0017] Beide Ausführungsformen der Erfindung können nicht nur bei mobilen, sondern auch bei stationären Brennstoffzellensystemen Anwendung finden. Außerdem kann die Erfindung nicht nur bei Brennstoffzellensystemen, sondern auch bei anderen Anlagen zur Wasserstoffherzeugung genutzt werden.

[0018] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Deren einzige Figur zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Wasserstoffabtrennung mit zwei entweder wechselweise oder gleichzeitig betreibbaren Membranmodulen.

[0019] Die in der Figur gezeigte Vorrichtung enthält zwei schematisch eingezeichnete Membranmodule 2 und 2'. Jedes Membranmodul 2, 2' hat eine gasdichte Hülle, die durch eine wasserstoffselektive Membran 4, 4' bzw. eine Vielzahl solcher Membranen in zwei Teilräume unterteilt wird.

[0020] Im Betrieb eines solchen Membranmoduls 2, 2' strömt in einem der Teilräume wasserstoffhaltiges Reformatgas aus einem schematisch eingezeichneten Gaserzeugungssystem 6, in dem zum Beispiel Wasserstoff durch Reformierung aus Kohlenwasserstoffen gewonnen wird; an der Membran 4, 4' entlang. Dabei diffundiert ein Teil des Wasserstoffs durch die Membran 4, 4' hindurch in den anderen Teilraum, aus dem der Wasserstoff als Permeatgas zum Beispiel einer Brennstoffzelle 8 zur Erzeugung von elektrischem Strom zugeführt wird. Das an der Membran 4, 4' entlang geleitete Gas, das nicht durch die Membran 4, 4' diffundiert ist, wird als wasserstoffabgereichertes Raffinatgas einem katalytischen Brenner 10 zugeführt, in dem Kohlenmonoxid, Restwasserstoff und Restkohlenwasserstoffe im Raffinatgas unter Luftzufuhr verbrannt werden.

[0021] Im Ausführungsbeispiel sind die beiden Membranmodule 2, 2' reformatseitig über ein 3-Wege-Ventil 12 mit dem Gaserzeugungssystem 6 verbunden, so dass je nach Stellung des 3-Wege-Ventils 12 entweder eines der beiden Membranmodule 2, 2' oder beide mit Reformatgas versorgt werden. Anstelle des 3-Wege-Ventils 12 kann man natürlich auch einen Verteiler und Sperrventile in den Rohrleitungen zu den einzelnen Membranmodulen 2, 2' sowie entsprechende Ersatzschaltungen für die weiter unten beschriebenen 3-Wege-Ventile verwenden.

[0022] Weiterhin sind die beiden Membranmodule 2, 2' reformatseitig über ein 3-Wege-Ventil 14 mit einer Druckluft-Quelle 16 verbunden, die im Ausführungsbeispiel ein Kompressor ist, der Umgebungsluft empfängt, wie schematisch mit einem Pfeil eingezeichnet, und auf einen Druck verdichtet, der wesentlich geringer als der Druck des Reformatgases aus dem Gaserzeugungssystem 6 ist. Zum Beispiel steht das Reformatgas unter einem Druck von ca. 5 bis 25 bar und die Druckluft unter einem Druck von ca. 1 bis 2 bar. Mittels des 3-Wege-Ventils 14 kann die Druckluft aus der Druckluft-Quelle 16 wahlweise in eines der beiden Membranmodule 2, 2' oder keines davon eingeleitet werden.

[0023] Der Reformatgas-Einlass und der Druckluft-Einlass in jedes Membranmodul 2, 2' sind in der Figur zwar schematisch mit getrennten Pfeilen eingezeichnet, in der Praxis kann aber ein gemeinsamer Einlass verwendet werden.

[0024] Die permeatseitigen Teilräume der beiden Membranmodule 2, 2' stehen mit einem Gaseinlass der Brennstoffzelle 8 in Verbindung.

[0025] Raffinatseitig sind die beiden Membranmodule 2, 2' über jeweils einen Druckminderer 18, 18' sowie ein 3-Wege-Ventil 20 mit einem Brennstoff-Einlass des katalytischen Brenners 10 verbunden, der je nach Stellung des 3-Wege-Ventils 20 entweder von einem der beiden Membranmodule 2, 2' oder von beiden gleichzeitig Raffinatgas empfangen kann.

[0026] Raffinatseitig sind die beiden Membranmodule 2, 2' außerdem über ein 3-Wege-Ventil 22 mit einem Lufteinlass des katalytischen Brenners 10 verbunden, und zwar je nach Stellung des 3-Wege-Ventils 22 wahlweise eines der beiden Membranmodule 2, 2' oder keines davon.

[0027] Die Auslässe des Membranmoduls 2 oder 2' zum Druckminderer 18, 18' und zum 3-Wege-Ventil 22 sind in der Figur zwar schematisch mit getrennten Pfeilen eingezeichnet, in der Praxis kann jedes Membranmodul 2 oder 2' aber einen einzigen Auslass haben.

[0028] Der katalytische Brenner 10 ist einlassseitig außerdem über ein Sperrventil 24 mit der Druckluft-Quelle 16 verbunden.

[0029] Der Brennstoff-Einlass und die Lufteinlässe des katalytischen Brenners 10 sind in der Figur zwar schematisch mit getrennten Pfeilen eingezeichnet, in der Praxis kann es sich aber um einen einzigen Einlass handeln. Außerdem hat der katalytische Brenner

10 einen nicht eingezeichneten Gasauslass.

[0030] Die oben beschriebene Vorrichtung zur Wasserstoffabtrennung hat zwei Betriebsarten, eine erste Betriebsart, in der die beiden Membranmodule 2, 2' im Wechsel betrieben werden, und eine zweite Betriebsart, in der die beiden Membranmodule 2, 2' gleichzeitig betrieben werden.

[0031] In der ersten Betriebsart wird zum Beispiel zuerst das Membranmodul 2 zur Wasserstoffabtrennung verwendet, während das Membranmodul 2' gespült wird. Zu diesem Zweck werden die 3-Wege-Ventile 12, 14, 20 und 22 so eingestellt, dass das Reformatgas vom Gaserzeugungssystem 6 durch den reformatseitigen Teilraum des Membranmoduls 2 und durch den Druckminderer 18, der den Gasdruck auf ca. 1 bis 2 mindert, in den katalytischen Brenner 10 strömt und die Druckluft aus der Druckluft-Quelle 16 durch den reformatseitigen Teilraum des Membranmoduls 2' direkt in den katalytischen Brenner 10 strömt. Das Sperrventil 24 ist geschlossen.

[0032] Da die Druckluft unter einem wesentlich geringeren Druck als das Reformatgas steht, aber ohne wesentliche Druckminderung durch das Membranmodul 2' geleitet wird, strömt pro Zeiteinheit ein vielfach größeres Volumen Luft durch das Membranmodul 2' als Reformatgas durch das Membranmodul 2, und da die Membranmodule 2, 2' strömungstechnisch für das unter relativ hohem Druck stehende Reformatgas ausgelegt sind, ist die Luftströmung durch das Membranmodul 2' sehr turbulent, was einen leichten Übergang von in der Membranoberfläche absorbierten Stoffen in die Luft, d.h. deren wirkungsvolle Desorption ermöglicht.

[0033] Die aus der Membran 4' des Membranmoduls 2' ausgespülten Verunreinigungen gelangen mit der Luft in den katalytischen Brenner 10, wo die Luft die Verbrennung von Kohlenmonoxid, Restwasserstoff und Restkohlenwasserstoffen im Raffinatgas, aber auch die gleichzeitige Verbrennung der ausgespülten Verunreinigungen bewirkt, so dass die beschriebene Vorrichtung sehr schadstoffarme Abgase erzeugt.

[0034] Wenn die Membran 4 des Membranmoduls 2 im Betrieb Kohlenmonoxid und Restkohlenwasserstoffe absorbiert, verschlechtert sich die Permeationsrate des Membranmoduls 2. Wenn die Permeationsrate unter einen vorbestimmten Wert sinkt, wird die Vorrichtung zur Wasserstoffabtrennung auf das Membranmodul 2' mit gereinigter Membran 4' umgeschaltet, indem die 3-Wege-Ventile 12, 14, 20 und 22 so eingestellt werden, dass das Reformatgas vom Gaserzeugungssystem 6 durch den reformatseitigen Teilraum des Membranmoduls 2' und den Druckminderer 18 in den katalytischen Brenner 10 strömt und die Druckluft aus der Druckluft-Quelle 16 durch den reformatseitigen Teilraum des Membranmoduls 2, das somit jetzt gespült wird, direkt in den katalytischen Brenner 10 strömt. Das Sperrventil 24 bleibt geschlossen.

[0035] Wenn die Permeationsrate wieder unter den vorbestimmten Wert sinkt, wird die Vorrichtung zur Wasserstoffabtrennung erneut auf das jetzt saubere Membranmodul 2 umgeschaltet, und so weiter. Das Umschalten erfolgt automatisch, wobei das Absinken der Permeationsrate zum Beispiel an der nachlassenden Leistung der Brennstoffzelle 8 erkannt werden kann. Alternativ kann die Temperatur im katalytischen Brenner 10 gemessen werden: wenn der katalytische Brenner 10 aufgrund der geringer werdenden Permeationsrate mehr Wasserstoff empfängt, steigt seine Betriebstemperatur an.

[0036] Durch das rechtzeitige Umschalten kann die Permeationsrate so konstant wie nötig gehalten werden, wodurch Dauerbetrieb der Brennstoffzelle 8 möglich wird.

[0037] In der zweiten Betriebsart werden die beiden Membranmodule 2, 2' gleichzeitig zur Wasserstoffabtrennung verwendet, indem die 3-Wege-Ventile 12, 14, 20 und 22 so eingestellt werden, dass das Reformatgas vom Gaserzeugungssystem 6 durch beide Membranmodule 2, 2', die Druckminderer 18, 18' und das 3-Wege-Ventil 20, aber nicht durch das 3-Wege-Ventil 22, in den katalytischen Brenner 10 strömt, wobei das Sperrventil 24 geöffnet wird, um den katalytischen Brenner 10 mit der nötigen Verbrennungsluft zu versorgen. Für diese zweite Betriebsart muss die Druckluft-Quelle 16 zumindest kurzzeitig den doppelten Luftstrom wie in der ersten Betriebsart liefern können.

[0038] In der zweiten Betriebsart, in der beide Membranmodule 2, 2' parallel von wasserstoffhaltigem Gas durchströmt werden, kann die Permeationsrate und damit die Spitzenlast der Brennstoffzelle 8 kurzzeitig auf das Doppelte erhöht werden. Nach einer gewissen Zeit muss wieder auf die erste Betriebsart umgeschaltet werden, um die Membranen 4, 4' der Membranmodule 2, 2' wieder zu reinigen.

[0039] Ein zweites Ausführungsbeispiel, dem kein eigenes Figur gewidmet ist, unterscheidet sich von dem obigen ersten Ausführungsbeispiel im wesentlichen dadurch, dass nur ein Membranmodul 2 mit Pd-Cu-Folie als Membran 4 vorgesehen ist, das mit einem Gaserzeugungssystem 6, einer Brennstoffzelle 8 und einem katalytischen Brenner 10 zusammenwirkt, wie oben beschrieben.

[0040] Das Gaserzeugungssystem 6 basiert auf der autothermen Reformierung (ATR) von schwefelreduziertem Benzin (< 10 mg/kg Kraftstoff) mit nachgeschalteten Reinigungsstufen Gasphasenentschwefelung und Hochtemperatur-CO-Konvertierung (Shiftreaktion). Dieser autotherme Reformier empfängt im Betrieb einen Benzinmassenstrom, einen Luftstrom entsprechend der Luftzahl phi und einen Wasserstrom entsprechend dem Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis für autotherme Reformierung.

[0041] Immer wenn die Permeationsrate des Membranmoduls 2 unter einen vorbestimmten Wert sinkt, wird ein Spülbetrieb durchgeführt, bei dem das Gaserzeugungssystem 6 heruntergefahren wird, wie

nachfolgend beschrieben wird.

[0042] Der Luftstrom wird abgeschaltet, indem ein Ventil geschlossen wird. Kurzzeitig wird Benzin ausschließlich mit Wasser reformiert. Diese Reformierung findet endotherm statt, d.h. die Temperatur des ATR-Katalysators des Gaserzeugungssystems 6 sinkt.

[0043] Danach wird der Benzinmassenstrom abgeschaltet, indem ein Ventil geschlossen wird, so dass die Reformierung endet. Der Wasserstrom bleibt konstant.

[0044] Es wird ca. eine Minute lang ein Luftstrom durch das Gaserzeugungssystem 6 und den nachgeschalteten reformatseitigen Teilraum des Membranmoduls 2 geleitet, wobei die Membran 4 gespült wird. Der Spülluftstrom beträgt mindestens 60% des zuvor für den stationären Nennlastpunkt des Gaserzeugungssystems 6 benötigten Luftstroms. Anders als im ersten Ausführungsbeispiel wird in diesem Beispiel bei dem üblichen hohen Systemdruck von z.B. konstant 10 bar gespült, so dass die Umschaltung zwischen Wasserstoffabtrennbetrieb und Spülbetrieb schnell und ohne Energieverlust erfolgen kann.

[0045] Danach wird der Spülluftstrom wieder abgeschaltet, und anschließend wird der Benzinmassenstrom für den Nennlastpunkt oder den stationären Teillastpunkt (65% bis 100%) wieder dem Gaserzeugungssystem 6 zugeführt.

[0046] Danach wird der Luftstrom beginnend bei 0% wieder bis zum Lastpunkt (65% bis 100%) hochgefahren. Der ATR-Katalysator des Gaserzeugungssystems 6 zündet katalytisch kurz nach Beginn der Luftdosierung wieder, nämlich bei einer reduzierten Luftzahl  $\phi$  von ungefähr 0,3, und nach kurzer Zeit stellen sich wieder die hohen Temperaturen von z.B. 700 bis 900°C des normalen Reformierbetriebspunktes ein.

[0047] Die Spül- oder Regenerationsprozedur sollte immer dann erfolgen, wenn absehbar kein Abschalten des Brennstoffzellensystems erfolgen wird, um zu vermeiden, dass die Regeneration mit dem Herunterfahren des Gaserzeugungssystems 6 bei Systemabschaltung zusammenfällt.

[0048] Während der Regeneration des Membranmoduls 2 mittels Spülluft wird vom Membranmodul 2 kein Wasserstoff abgetrennt. Um dennoch eine kontinuierliche Stromversorgung für den Verbraucher zu gewährleisten, muss entweder ein Stromspeicher (Batterie oder Kondensatoren, je nach Dauer und Auslegung) oder ein Wasserstoffspeicher zur Verfügung stehen.

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Wasserstoffabtrennung, mit einem ersten Membranmodul, das mindestens eine wasserstoffselektive Membran, einen Einlass für wasserstoffhaltiges Reformatgas, einen Auslass für Permeatgas und einen Auslass für Raffinatgas enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung weiterhin folgendes enthält:

- ein zweites Membranmodul (2'), das mindestens eine wasserstoffselektive Membran (4'), einen Einlass für wasserstoffhaltiges Reformatgas, einen Auslass für Permeatgas und einen Auslass für Raffinatgas enthält,
- eine Einrichtung (12, 14) zur wahlweisen Verbindung von reformatseitigen Einlässen der beiden Membranmodule (2, 2') mit einer Reformatgas-Quelle (6) und/oder einer Quelle (16) für Druckluft, die unter einem geringeren Druck als das Reformatgas steht, und
- eine Einrichtung (20, 22) zur wahlweisen Verbindung von raffinatseitigen Auslässen der beiden Membranmodule (2, 2') entweder direkt oder über Druckminderer (18, 18') mit einer Einrichtung (10) zur Nachbehandlung des Raffinatgases.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung (10) zur Nachbehandlung des Raffinatgases ein katalytischer Brenner ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Einrichtung (24) zur wahlweisen Verbindung der Druckluft-Quelle (16) mit dem katalytischen Brenner (10) vorgesehen ist.

4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung (12, 14) zur wahlweisen Verbindung der reformatseitigen Einlässe der beiden Membranmodule (2, 2') mit der Reformatgas-Quelle (6) und/oder der Druckluft-Quelle (16) durch zwei 3-Wege-Ventile gebildet wird.

5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung (20, 22) zur wahlweisen Verbindung der raffinatseitigen Auslässe der beiden Membranmodule (2, 2') mit der Einrichtung (10) zur Nachbehandlung des Permeatgases durch zwei 3-Wege-Ventile gebildet wird.

6. Verfahren zur Wasserstoffabtrennung, bei dem wasserstoffhaltiges Reformatgas in einem ersten Membranmodul, das mindestens eine wasserstoffselektive Membran enthält, in wasserstoffabgereichertes Raffinatgas und im wesentlichen reinen Wasserstoff enthaltendes Permeatgas getrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein zweites derartiges Membranmodul (2') im Wechsel mit dem ersten Membranmodul (2) betrieben wird, wobei das jeweilige außer Betrieb befindliche Membranmodul (2, 2') mit Druckluft (16) gespült wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass immer dann, wenn die Permeationsrate des in Betrieb befindlichen Membranmoduls (2, 2')

unter einen vorbestimmten Wert sinkt, das andere Membranmodul (2', 2) in Betrieb genommen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem in Betrieb befindlichen Membranmodul (2, 2') austretende Permeatgas und die aus dem anderen Membranmodul (2', 2) austretende Spül-Druckluft einem katalytischen Brenner (10) zugeführt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es neben der Betriebsart, in der die beiden Membranmodule (2, 2') wechselweise betrieben werden, eine Betriebsart gibt, in der die beiden Membranmodule (2, 2') gleichzeitig betrieben werden und der katalytische Brenner (10) direkt mit Druckluft versorgt wird.

10. Verfahren zur Wasserstoffabtrennung, bei dem wasserstoffhaltiges Reformatgas in einem Membranmodul, das mindestens eine wasserstoffselektive Membran enthält, in wasserstoffabgereichertes Raffinatgas und im wesentlichen reinen Wasserstoff enthaltendes Permeatgas getrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoffabtrennbetrieb im Wechsel mit einem Spülbetrieb durchgeführt wird, in dem das Membranmodul (2) mit Druckluft (16) gespült wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das wasserstoffhaltige Reformatgas durch autotherme Reformierung in einem Gaserzeugungssystem gewonnen wird, dem Kohlenwasserstoffe, Luft und Wasser zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, dass zur Durchführung des Spülbetriebs

- im laufenden Reformierungsprozess der dem Gaserzeugungssystem (6) zugeführte Luftstrom abgeschaltet wird,
- anschließend der dem Gaserzeugungssystem zugeführte Kohlenwasserstoff-Strom abgeschaltet wird,
- anschließend eine Zeit lang ein Luftstrom durch das Gaserzeugungssystem und den reformatseitigen Teilraum des Membranmoduls geleitet wird, um die Membran (4) zu spülen,
- anschließend der Spülluftstrom wieder abgeschaltet wird,
- anschließend dem Gaserzeugungssystem wieder Kohlenwasserstoff zugeführt wird, und
- anschließend dem Gaserzeugungssystem wieder Luft zugeführt wird, um den Reformierungsprozess wieder zu starten.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Spülbetrieb immer dann durchgeführt wird, wenn die Permeationsrate des Membranmoduls unter einen vorbestimmten Wert sinkt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Spül-Druckluft

im wesentlichen unter dem gleichen Druck wie das Reformatgas durch das Membranmodul (2) geleitet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Membranmodul (2) austretende Permeatgas bzw. die daraus austretende Spül-Druckluft einem katalytischen Brenner (10) zugeführt werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen



